

## 硅烷偶联剂对磁性纳米材料的表面改性：作用机制、影响因素及吸附应用

周书威 吴琼 傅红 杨方

### Surface modification of magnetic nanomaterials via silane coupling agents: Mechanisms, key factors, and adsorption applications

ZHOU Shuwei, WU Qiong, FU Hong, YANG Fang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250609.001>

#### 您可能感兴趣的其他文章

##### Articles you may be interested in

#### 硅烷偶联剂修饰下SiO<sub>2</sub>-甲基乙烯基硅橡胶分子界面的粘结性

Adhesion of SiO<sub>2</sub>-methyl vinyl silicone rubber molecular interface modified by silane coupling agents

复合材料学报. 2020, 37(12): 3079-3090 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200609.002>

#### 偶联剂表面富集对高强玻纤复合材料界面和层间断裂韧性的影响

Effect of the surface enrichment of coupling agent on the interfacial properties and interlaminar fracture toughness of GFRPs

复合材料学报. 2023, 40(4): 2066-2074 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220526.001>

#### 磁性Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米复合材料的制备及其对Pb(II)的吸附

Preparation of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites and their adsorption to Pb(II)

复合材料学报. 2023, 40(1): 219-231 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220117.001>

#### 纳米Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@茶渣/海藻酸钙磁性复合材料制备及其对亚甲基蓝的吸附性能与吸附机制

Preparation of nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@tea waste/calcium alginate magnetic composited bead and its adsorption characteristics and mechanisms for methylene blue from aqueous solution

复合材料学报. 2021, 38(2): 424-438 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200507.002>

#### 磁性氮掺杂石墨烯改性柿单宁复合材料对四环素的吸附行为

Adsorption behaviors of magnetic nitrogen-doped graphene-modified persimmon tannins for tetracycline

复合材料学报. 2023, 40(7): 4048-4059 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221021.001>

#### 磁性复合凝胶球对Pb(II)的吸附特性与机制

Adsorption characteristics and mechanism of Pb(II) on magnetic composite gel spheres

复合材料学报. 2021, 38(6): 1929-1938 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200924.001>



DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20250609.001

# 硅烷偶联剂对磁性纳米材料的表面改性： 作用机制、影响因素及吸附应用



分享本文

周书威<sup>1</sup>, 吴琼<sup>1,2</sup>, 傅红<sup>1</sup>, 杨方<sup>\*2</sup>

(1. 福州大学 生物科学与工程学院, 福州 350108; 2. 福州海关技术中心, 福州 350001)

**摘要:** 磁性纳米材料 (Magnetic nanomaterials, MNMs) 因高表面能引发的团聚问题制约了其在分析领域的实际应用, 表面改性是提升其稳定性和功能化的重要途径。硅烷偶联剂 (Silane coupling agents, SCA) 凭借双官能团特性, 可在 MNMs 表面精准构建功能化界面, 为增强吸附性能提供新策略。本文系统梳理了 MNMs 的物理与化学改性方法, 重点围绕 SCA 的改性机制展开讨论, 包括水解缩合反应驱动的硅烷化反应及其受催化剂、溶剂效应和分子结构等因素的调控规律。进一步总结了 SCA 改性对 MNMs 分散性、表面活性及吸附性能的提升作用, 并归纳其在重金属、有机污染物和复杂基质痕量分析中的应用进展。最后, 本文针对当前 SCA 改性存在的稳定性不足、环境风险等问题, 展望了 SCA 改性工艺及新型 MNMs 的构建, 以期拓展 SCA 改性 MNMs 在分析领域的应用潜力。

**关键词:** 硅烷偶联剂; 磁性纳米材料; 机制; 吸附; 表面改性

中图分类号: TB34; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2026)02-0655-13

## Surface modification of magnetic nanomaterials via silane coupling agents: Mechanisms, key factors, and adsorption applications

ZHOU Shuwei<sup>1</sup>, WU Qiong<sup>1,2</sup>, FU Hong<sup>1</sup>, YANG Fang<sup>\*2</sup>

(1. College of Biological Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Fuzhou Customs Technical Center, Fuzhou 350001, China)

**Abstract:** The practical application of magnetic nanomaterials (MNMs) in the analytical field is constrained by the agglomeration problem resulting from their high surface energy. Surface modification is a crucial approach to enhance their stability and functionality. By leveraging their bifunctional characteristics, silane coupling agents (SCA) can effectively construct functionalized interfaces on the surface of MNMs, providing a novel strategy to improve adsorption performance. This article systematically reviews the physical and chemical modification methods of MNMs, focusing on the modification mechanisms of SCA, including the silanization reaction driven by hydrolysis and condensation, as well as the regulation of this process by factors such as catalysts, solvent effects, and molecular structure. Furthermore, this study summarizes the enhancing effects of SCA modification on the dispersibility, surface activity, and adsorption performance of MNMs, and reviews its progress in the trace analysis of heavy metals, organic pollutants, and complex matrices. Finally, this paper addresses the current issues of insufficient stability and environmental risks associated with SCA modification. It also looks forward to the prospects of SCA modification processes and the construction of novel MNMs, aiming to expand the application potential of SCA-modified MNMs in the analytical field.

**Keywords:** silane coupling agent; magnetic nanomaterials; mechanism; adsorption; surface modification

收稿日期: 2025-02-27; 修回日期: 2025-05-06; 录用日期: 2025-05-14; 网络首发时间: 2025-06-10 10:26:01

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250609.001>

基金项目: 福建省自然科学基金项目 (2020J1098)

Fujian Provincial Natural Fund Project (2020J1098)

通信作者: 杨方, 博士, 主任技师, 研究方向为食品安全检测 E-mail: 964890740@qq.com

引用格式: 周书威, 吴琼, 傅红, 等. 硅烷偶联剂对磁性纳米材料的表面改性: 作用机制、影响因素及吸附应用 [J]. 复合材料学报, 2026, 43(2): 655-667.  
ZHOU Shuwei, WU Qiong, FU Hong, et al. Surface modification of magnetic nanomaterials via silane coupling agents: Mechanisms, key factors, and adsorption applications[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2026, 43(2): 655-667(in Chinese).

磁性纳米材料 (Magnetic nanomaterials, MNMs) 是一类以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  等为核心的功能材料, 其不仅具备纳米材料所特有的性质, 如小尺寸效应、表面效应, 还具备良好的磁分离性、生物相容性、易功能化改性等特殊性质, 这使 MNMs 在众多领域得到了广泛引用<sup>[1]</sup>。在分析领域, 基于 MNMs 建立的前处理方法因其有效性、便携性等优势, 受到了广泛的关注<sup>[2]</sup>。由于 MNMs 可根据目标物的不同构建功能化表面以吸附不同目标物, 因此 MNMs 作为吸附材料相较于传统吸附材料具备更多的优势。然而, 未改性的 MNMs 相互靠近时会以静电、范德华相互作用团聚, 导致其磁化强度和吸附位点密度降低, 限制了其应用<sup>[3]</sup>。Ahangaran 等<sup>[4]</sup>通过电化学方法测定不同尺寸  $\text{Ag}_2\text{O}$  纳米粒子的表面热力学性质, 实验发现随着  $\text{Ag}_2\text{O}$  粒径的减小,  $\text{Ag}_2\text{O}$  的摩尔比表面吉布斯能、摩尔比表面焓和摩尔比表面熵均增大, 这进一步从热力学角度解释了未改性 MNMs 的不稳定性。研究发现表面改性能降低 MNMs 过量的表面能、提高其稳定性, 并且引入的功能成分可以实现功能化 MNMs 对不同分析物的检测分析<sup>[4-5]</sup>。如采用氧化石墨烯<sup>[6]</sup>、聚合物<sup>[7]</sup>、离子液体<sup>[8]</sup>及小分子<sup>[9]</sup>等作为功能成分改性 MNMs, 改性 MNMs 能有效去除废水中的染料、富集食品中的  $\text{Cu}^{2+}$  及蔬菜中的防腐剂等。

依据 MNMs 与功能成分的结合强度, MNMs 的表面改性可分为物理及化学改性。物理改性基于非共价作用连接功能试剂或材料与 MNMs, 该方法虽然操作简便, 但存在产物稳定性差等因素限制了其实际应用<sup>[3]</sup>。化学改性基于共价作用连接, 官能团在改性过程中发挥关键作用, 它不仅能通过化学反应生成稳定的化学键以形成连接作用, 还能作为功能成分吸附目标物<sup>[10]</sup>。目前对 MNMs 改性官能团的方法包括活性官能团的共价结合和硅烷偶联剂 (Silane coupling agents, SCA) 键合<sup>[4]</sup>。共价结合需先在材料表面引入活性官能团 (氨基<sup>[11-12]</sup>、苯基<sup>[13]</sup>和氟基<sup>[14]</sup>), 再通过化学反应生成化学键。该方法操作较复杂, 需严格控制官能团的引入和化学键的形成<sup>[15]</sup>。相较之下, SCA 的烷氧基可在简单条件下水解并与 MNMs 表面羟基形成  $\text{Si}-\text{O}$  键, 而另一端功能基团 (如氨基、巯基) 则可进一步改性或直接吸附目标物<sup>[4]</sup>。此外, SCA 的有机链还能调控 MNMs 的表面亲/疏水性、电荷分布等性质, 从而提高其稳定性、分散性及

吸附选择性。例如, 焦玉荣等<sup>[16]</sup>采用 SEM 观察四乙氧基硅烷 (Tetraethoxysilane, TEOS) 改性前后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  发现, TEOS 改性后  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的团聚情况明显减轻, 并且由于  $\text{SiO}_2$  层的改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面也变得更加光滑 (图 1)。同样的, Cui 等<sup>[17]</sup>发现采用 TEOS 和 N- $\beta$ -氨基乙基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷 (N-( $\beta$ -aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyltrimethyl(ethoxy)silane, KH792) 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  改性可使其平均粒径由 30 nm 减小至 10 nm, 团聚情况明显减少。然而, 由于 SCA 种类繁多、改性方法多样, 实际应用中存在硅烷改性膜稳定性不足、SCA 改性的 MNMs 表面性质不均一等问题。因此, 探究 SCA 改性机制及可能影响改性的因素以更好实现 SCA 对 MNMs 的精准改性具有重要意义。

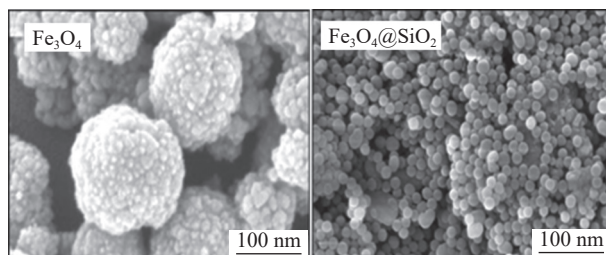


图1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  的 SEM 图像<sup>[16]</sup>

Fig. 1 SEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ <sup>[16]</sup>

本文介绍了 SCA 在 MNMs 表面改性中的应用, 总结了 SCA 对 MNMs 的表面改性机制及可能影响改性反应的因素、SCA 表面改性的优点和挑战, 旨在为 SCA 对 MNMs 的表面精准改性提供指导, 并拓展 SCA 改性的 MNMs (SCA modified MNMs, SCA-MNMs) 在分析领域中的应用。

## 1 MNMs 表面改性策略

### 1.1 物理改性

物理改性是通过非共价作用 (静电吸附、范德华力或物理包覆) 将功能成分负载于 MNMs 表面。常见的研究工作包括小分子在 MNMs 表面的吸附、碳材料对 MNMs 的包覆及在 MNMs 表面构建功能化涂层。常用的小分子是离子型表面活性剂, 如在  $\text{pH}=9.0\sim 9.5$  (偏离 MNMs 等电点) 的溶液中, 十六烷基三甲基溴化铵 (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) 通过静电作用吸附于带负电的 MNMs 表面, 形成半胶束结构<sup>[18]</sup>。CTAB 改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  能特异性吸附环境水样中的苋菜红 (饱和吸附量 (Saturated adsorption capacity,  $Q_m$ ) 达  $85.2 \text{ mg/g}$ )<sup>[9]</sup>。碳材料 (碳纳米管<sup>[12]</sup>、石墨化碳黑<sup>[19]</sup>) 基于其“聚

集-包覆”机制与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  结合, 改性材料可用于痕量残留物(如黄瓜和茶叶中的农药残留)检测中复杂基质样品的净化工作。功能化涂层构建策略主要基于自聚合反应及功能单体在引发剂的作用下发生的聚合反应(热聚、光聚或原子转移自由基聚合等)。例如, 多巴胺通过自聚合反应在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面形成聚多巴胺涂层, 改性材料能通过静电和  $\pi$ - $\pi$  相互作用富集尿液中的非法药物代谢物<sup>[20]</sup>。物理改性法具备操作简单、环境友好、无需复杂化学反应等优势, 但非共价作用导致材料稳定性差(如高温或极端 pH 下易脱落), 且改性效果受 MNMs 表面电荷和形貌制约<sup>[10]</sup>。

## 1.2 化学改性

化学改性通过共价键或配位键将功能基团固载于 MNMs 表面, 是调控表面性质最稳定的策略。目前, 许多研究已通过共价反应(如酰胺化反应<sup>[6]</sup>、点击化学反应<sup>[21]</sup>、水合肼反应等)在 MNMs 表面结合功能基团, 用于选择性吸附目标物<sup>[22-24]</sup>。如通过改性氨基去除水溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  等重金属离子<sup>[23-24]</sup>; 通过改性伯仲胺基团去除复杂基质中有机酸类物质<sup>[25]</sup>; 通过改性氰基萃取牛奶中的有机磷农药<sup>[26]</sup> 等。但上述方法存在操作复杂费时的问题, 相较之下, SCA 的双官能团结构(烷氧基键合 MNMs 表面, 功能基团捕获目标物)能有效简化化学改性流程, 通过简单控制反应条件即可实现对材料性能的稳定把控<sup>[25]</sup>。

根据目前对改性机制的研究, SCA 通过水解缩合反应与 MNMs 表面的羟基( $-\text{OH}$ )形成  $\text{Si}-\text{O}$  键, MNMs 表面  $-\text{OH}$  含量是改性的关键因素<sup>[25]</sup>。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  的表面  $-\text{OH}$  含量受制备工艺影响显著。例如, 水相合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面含有一定的  $-\text{OH}$ <sup>[27]</sup>, 而通过球磨或煅烧方法制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面  $-\text{OH}$  含量不足。本课题组前期工作也通过酸处理提高未改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面  $-\text{OH}$  含量, 从而提高其功能化改性潜力<sup>[25]</sup>。相较于适合的制备工艺、酸/碱处理, SCA 改性能显著提升 MNMs 表面  $-\text{OH}$  含量, 极大地丰富 MNMs 进一步功能化的研究工作(图 2)<sup>[28-29]</sup>。如 Liu 等<sup>[22]</sup> 采用 TEOS 改性在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面制备富含  $-\text{OH}$  的功能层, 随后通过聚丙烯酸和聚丙烯酰胺改性制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2-(\text{NH}_2/\text{COOH}))$  对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附容量分别达到 166.67、84.03 和 80.43 mg/g。此外, 基于 SCA 改性可引入多种官能团, 包括氨基<sup>[23-24, 30]</sup>、伯仲胺基团<sup>[31]</sup>、羧基<sup>[32]</sup>、巯基<sup>[24]</sup>、醛基<sup>[33]</sup> 等。这些基团不仅能用于目标分析物的富集分析, 还能与具备强离域系统及  $\pi$ - $\pi$  相互作用吸附机制的碳材料共价结合, 以进一步调控 MNMs 的作用机制。如基于 SCA 引入氨基与羧基, 二者的酰胺化反应可共价结合氨基化  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与碳纳米管<sup>[34]</sup> 和氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)<sup>[35]</sup>, 以有效检测牛奶中的香精添加剂和环境中的  $\text{Pb}^{2+}$ 。

## 2 SCA 对 MNMs 的改性机制及影响因素

### 2.1 SCA 与 MNMs 的键合机制

SCA 根据分子结构可分为两类, 一类为非官能化 SCA<sup>[36]</sup>, 分子结构两端均为烷氧基(如  $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ )。非官能化 SCA 与羟基或硅醇基发生交联反应形成交联网络, 密集的网络能有效提高材料的表面稳定性<sup>[37]</sup>。但由于缺乏

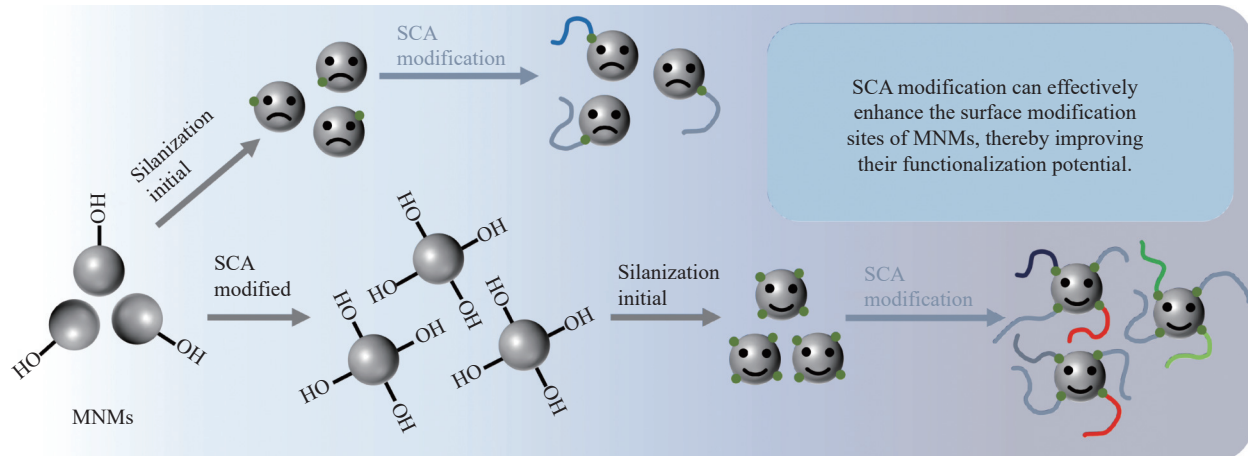
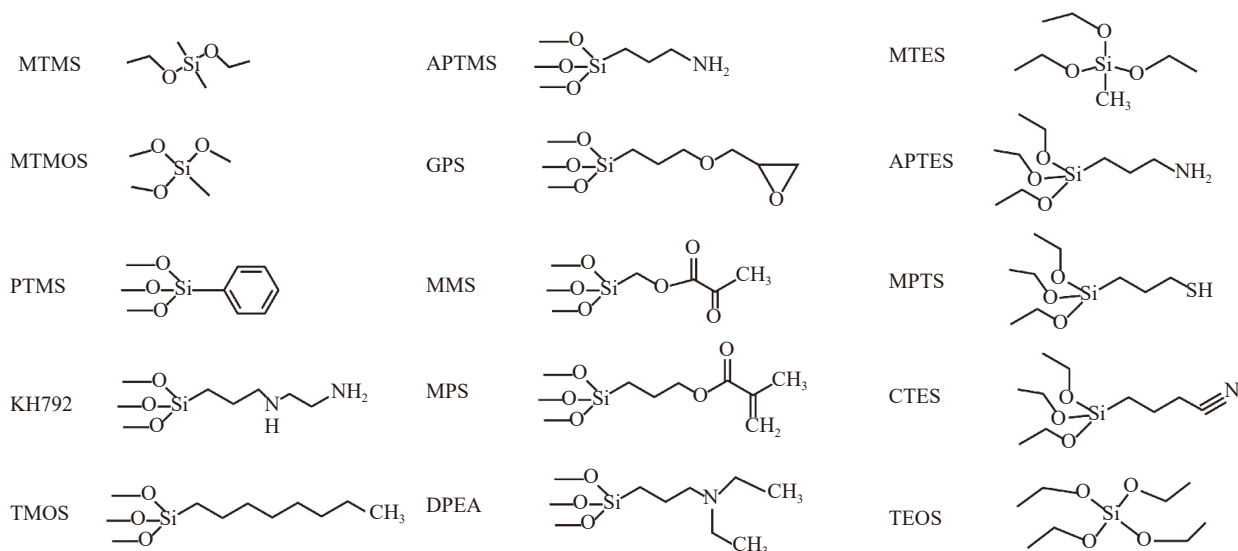


图 2 硅烷偶联剂(SCA)改性提高磁性纳米材料(MNMs)表面反应位点<sup>[28-29]</sup>

Fig. 2 Silane coupling agents (SCA) modification enriches the surface modification sites of magnetic nanomaterials (MNMs)<sup>[28-29]</sup>

功能基团, 其主要用于材料的惰性包覆, 而在分析领域的应用受限。另一类为官能化 SCA(以下均称为 SCA), SCA 结构同时包含烷氧基团<sup>[38]</sup>和功能

基团(图 3), 功能基团能改善 MNMs 的吸附选择性、易功能化及生物相容性等性质, 因此, 官能化 SCA 在 MNMs 的表面改性中应用较广泛。



MTMS—Diethoxydimethylsilane; MTMOS—Methyltrimethoxysilane; PTMS—Phenyltrimethoxysilane; KH792—N-(β-aminoethyl)-γ-aminopropyltrimethyl(ethoxy)silane; TMOS—Trimethoxy(octyl)silane; APTMS—(3-aminopropyl)triethoxysilane; GPS—3-glycidoxypropyltrimethoxysilane; MMS—Methacryloxymethyltrimethoxysilane; MPS—γ-methacryloxypropyltrimethoxysilane; DPEA—3-(diethylamino)propyltriethoxysilane; MTES—Methyltriethoxysilane; APTES—(3-aminopropyl)triethoxysilane; MPTS—3-(mercaptopropyl)triethoxysilane; CTES—(3-cyanopropyl)triethoxysilane; TEOS—Tetraethyl orthosilicate

图 3 常用硅烷偶联剂的缩写及化学结构<sup>[38]</sup>

Fig. 3 Abbreviations and chemical structures of commonly used silane coupling agents<sup>[38]</sup>

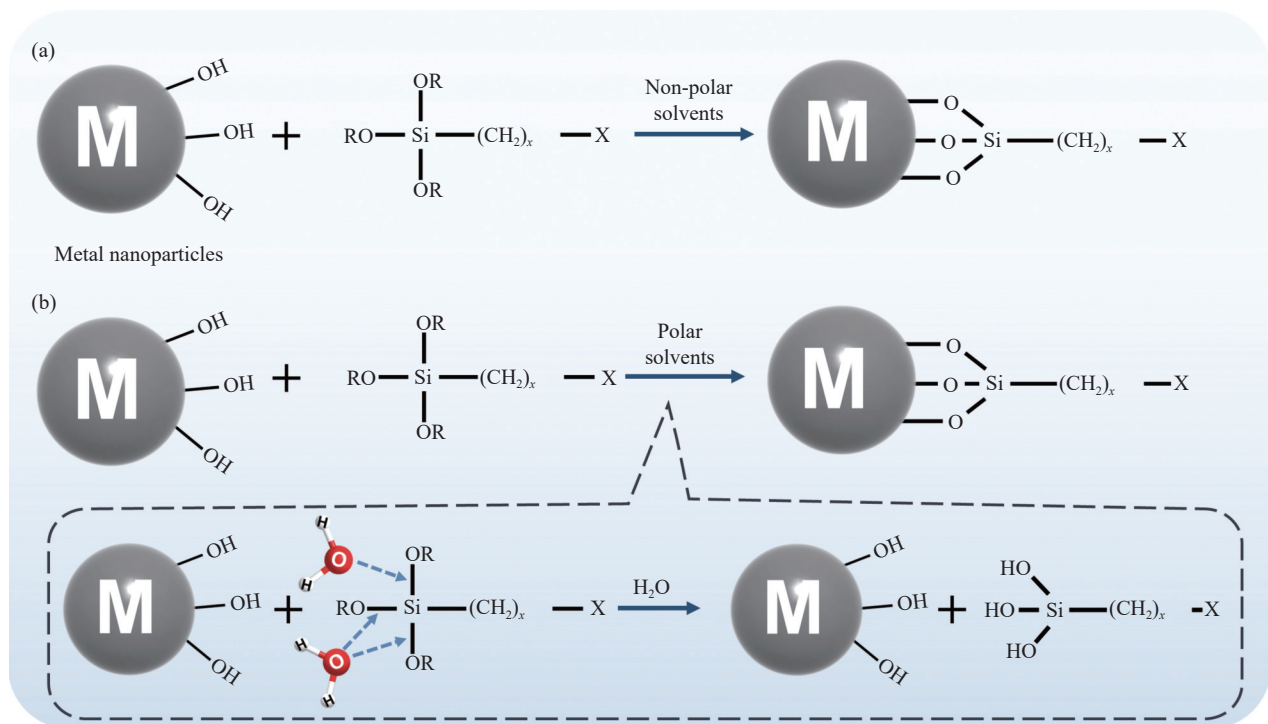
SCA 对 MNMs 的改性方法包括缩合法和水解法(图 4)<sup>[39-40]</sup>。缩合法是在非极性溶剂(如甲苯、环己烷)中, SCA 直接与 MNMs 表面—OH 缩合生成 Si—O 键。然而, 反应体系为毒性溶剂及复杂的后处理步骤限制了该方法的广泛应用<sup>[41]</sup>。相较之下, 水解法具备环境友好、成本低廉等优势。水解法的反应体系主要包括水或水和极性溶剂(如乙醇、丙醇或丙酮)的混合溶液<sup>[42]</sup>, 反应过程中氧原子会亲核进攻 SCA 的烷氧基(—OCH<sub>3</sub>、—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)并生成硅醇基(Si—OH), 随后硅醇基水解并与 MNMs 表面的—OH 缩合形成 Si—O—M (M 为 Fe、Al 等金属)键, 部分硅醇分子间缩合生成“硅烷低聚物(Si—O—Si)”可能降低改性效率。SCA 烷氧基的水解速率易受实验条件的影响。例如, 在酸性条件下, 烷氧基质子化后发生缩合反应并释放醇(ROH), 此时 SCA 的水解速率增加, 并且生成的硅醇较稳定<sup>[43]</sup>; 在碱性条件下, 体系中的氢氧根离子(OH<sup>-</sup>)会与硅烷中的硅原子反应并生成醇(ROH)<sup>[44]</sup>, 此时 SCA 的水解和自缩合反应明显加快。

## 2.2 SCA 改性的影响因素

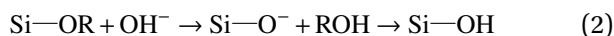
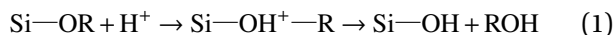
SCA 的改性过程遵循“水解主导, 缩合滞后”的动力学规律<sup>[45]</sup>, 其中水解速率是决定改性效率的关键参数<sup>[46]</sup>。本节以水解为主要指标, 从催化剂、空间效应、溶剂效应等方面探讨可能影响 SCA 反应的因素。

### 2.2.1 催化剂

SCA 的水解与缩合反应均受反应条件的影响。常用催化剂包括无机酸(如 HCl、HNO<sub>3</sub>), 碱(如 KOH)和氟化物(如 HF、KF)。在酸性条件下, H<sup>+</sup>通过质子化烷氧基(—OR)生成活性更高的五价中间体(Si—OH<sup>+</sup>—R)加速水分子的亲核攻击(式(1))。在低 pH 时, SCA 的水解速率显著升高, 并且水解反应进行的程度较完全。此时的水解速率显著高于缩合速率, 有利于形成单层致密硅烷膜<sup>[36]</sup>。在碱性条件(高 pH)下, OH<sup>-</sup>直接攻击硅原子触发同步水解与缩合(式(2)), 而大量 OH<sup>-</sup>则会提高缩合反应的逆反应(如硅氧键水解或醇解), 导致未水解的单体残留, 从而使缩合速率超过水解速率, 使“硅氧低聚物(Si—O—Si)”堆积, 形成非均相

图 4 SCA 以缩合法或水解法对 MNMs 的改性示意图<sup>[39-40]</sup>Fig. 4 Schematic diagram of SCA modifying MNMs through condensation or hydrolysis<sup>[39-40]</sup>

涂层。例如 Jiang 等<sup>[47]</sup>分别在酸性和碱性条件下进行甲基三乙氧基硅烷 (Methyltriethoxysilane, MTES) 的水解实验, 结果显示, 与酸性条件相比, 碱性下部分水解产物会在 MTES 完全水解前发生缩合反应, 这使缩合速率在碱性条件下高于酸性条件。



F<sup>-</sup>通过增加硅原子的配位数(如形成 Si—F 键), 削弱硅氧键稳定性, 从而促进水解和缩合。值得注意的是, 在研究酸或碱对 SCA 水解催化作用时, 还需考虑硅烷醇基团自身的酸性会随着水解和缩合的程度增加而发生变化, 如酸性硅烷醇可以中和碱性催化剂<sup>[48]</sup>。

### 2.2.2 空间位阻和诱导效应

SCA 结构中的烷氧基和烷基链的体积会影响水对硅原子的亲核攻击<sup>[49]</sup>。研究表明, 在相同实验条件下, 二乙氧基二甲基硅烷 (Diethoxydimethylsilane, MTMS) 比 MTES 水解更快<sup>[47, 50]</sup>, 表明烷氧基团体积大小与水解速率成反比。即烷基链越短其空间阻碍作用越小, 对应 SCA 的水解速率越高。对于不同烷氧基的 SCA, 其水解速率

总是呈现戊氧基<丁氧基<丙氧基<乙氧基<甲氧基的趋势<sup>[36, 48]</sup>。在 pH=4 的丙酮/水混合体系中, 甲基丙烯酸酰氧甲基三甲氧基硅烷 (Methacryloxymethyltrimethoxysilane, MMS)( $\alpha$ -硅烷) 的水解速度比甲基丙烯酸酰氧基丙基三甲氧基硅烷 ( $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPS)( $\gamma$ -硅烷) 快 20 倍<sup>[50]</sup>。这是由于  $\alpha$ -硅烷的烷基链更短, 其官能团 (X) 和硅原子之间具备更强的电子相互作用, 因此提高了烷氧基团的反应性, 这也被称为 SCA 的“ $\alpha$ -效应” (图 5)。以  $\alpha$ -氨基烷基硅烷为例, 氮的自由电子能更好地降低 Si—O 键的能量, 从而提高烷氧基的反应性。此外, 水解速率还受到 SCA 功能基团的影响。根据 Voronkov 等<sup>[49]</sup>的研究, 从甲基三甲氧基硅烷 (Methyltrimethoxysilane, MTMOS) 和 TEOS 的水解可知, 甲基相比于烷氧基增加了配体的供电子效应, 因此, 在酸性条件下, 水解速率随烷基取代程度增加而加快; 碱性条件下则相反, 且存在不同电荷的过渡态。

空间效应对 SCA 缩合速率的影响与水解相似, 即硅烷醇的缩合速率也会随着烷基链的长度或支化的增加而降低<sup>[49]</sup>。然而, 随着硅烷醇数量的增多, 硅烷醇酸性也随之增加。诱导效应基于 SCA 的功能基团通过影响缩合中反应物(硅烷醇)的酸

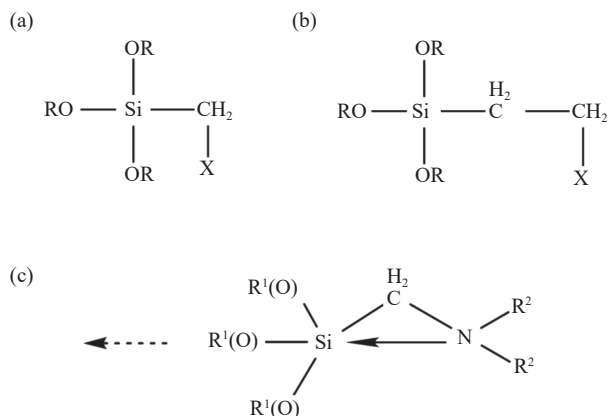


图5 不同SCA结构中的分子链长度: (a)含单亚甲基分子链的 $\alpha$ -硅烷; (b)含3个亚甲基分子链的 $\gamma$ -硅烷; (c)含氨基亚甲基分子链的SCA中 $\alpha$ -效应示意图

Fig. 5 Molecular chain lengths in different SCA structures: (a)  $\alpha$ -silane with a single methylene molecular chain; (b)  $\gamma$ -silane with three methylene molecular chains; (c)  $\alpha$ -effect in SCA with aminomethylene molecular chain

性进而影响缩合速率,对于给电子基团,其会降低硅烷醇的酸性,从而降低pH对SCA缩合速率的调节力度。

### 2.2.3 溶剂效应

溶剂的两种重要特征影响着SCA的水解:极性和不稳定质子的可用性。溶剂的极性决定了极性或非极性物质的溶剂化能力。如Hendricks等<sup>[51]</sup>在其研究基础上提出了“疏水相互作用”理论,即假设溶剂中的水分子以两种状态平衡存在: $H_2O_{free} \rightleftharpoons H_2O_{H-bonded}$ ,溶剂极性越小,氧原子的电负性越弱,“疏水效应”越强。这表明随着溶剂极性的降低,体系中能参与SCA水解反应的“自由水”逐渐减少,SCA的水解速率逐渐下降。Jiang等<sup>[52]</sup>也发现了这一现象,他们在控制实验条件一致的情况下,研究了MTES在甲醇、乙醇、N,N-二甲基甲酰胺和1,4-二氧六环溶剂中的水解速率。结果显示MTES在甲醇中的水解最快,几乎在45 min内完成;在丙酮中的水解需要100 min;在乙醇和1,4-二氧六环中的水解较缓慢,水解时间约200 min,而在N,N-二甲基甲酰胺中水解最慢,24 h内单体浓度几乎没有变化。

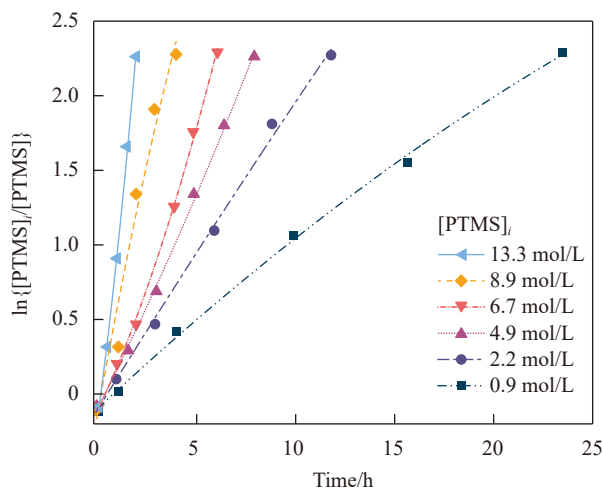
溶剂的不稳定质子可用性决定了阴离子或阳离子能否更好地参与SCA水解。硅醇基团的醇解是水解反应的逆反应,可由羟基和 $H^+$ 催化,极性溶剂对水合氢离子显示出更强的亲合性,而非极性溶剂则使 $OH^-$ 更亲核<sup>[53]</sup>,因此当溶剂分子与羟基或 $H^+$ 键合时,该溶剂对SCA水解的催化活性降

低。如Schmidt等<sup>[54]</sup>在中性条件下研究了辛基三甲氧基硅烷(Trimethoxy(octyl)silane, TMOS)在甲酰胺和甲醇中的水解,由于甲酰胺具有较大的偶极矩,因此不论在酸或碱性条件下,甲酰胺均可与 $H^+$ 和羟基形成氢键,使TMOS的水解速率降低。

极性溶剂与亲核的去质子化硅醇形成氢键,会阻碍碱催化SCA缩合,促进酸催化SCA缩合;而非质子溶剂则会产生相反的效果。

### 2.2.4 其他因素

除催化剂、空间及溶剂效应外,其他条件(温度、浓度等)也会影响SCA的水解。例如,Jiang等<sup>[47]</sup>在酸性条件下以1,4-二噁烷为溶剂研究了温度(22 $^{\circ}C$ 、28 $^{\circ}C$ 、36 $^{\circ}C$ 和52 $^{\circ}C$ )对MTES水解速率的影响,以FTIR为定量工具分析体系中的MTES浓度。结果显示,MTES在52 $^{\circ}C$ 水解30 min得到的单体浓度与在36 $^{\circ}C$ 水解1 h一致,而在28 $^{\circ}C$ 水解150 min得到的单体浓度与在22 $^{\circ}C$ 水解200 min一致<sup>[52]</sup>,表明MTES的水解速率随温度增加而增加<sup>[47]</sup>。此外,SCA的水解速率还受浓度的影响。研究发现,1 mol的三烷氧基硅烷至少需要3 mol的“自由水”才能完全水解,SCA浓度越高则对反应体系中自由氧原子的数量要求越高<sup>[55]</sup>。在一般体系中自由水的量会远高于SCA,因此SCA浓度的增加提高了水解速率(图6)。



[PTMS]<sub>t</sub> represents the concentration of PTMS at different time in the reaction system; [PTMS]<sub>i</sub> represents the initial concentration of PTMS in the system

图6 不同浓度苯基三甲氧基硅烷(PTMS)的水解动力学曲线<sup>[55]</sup>  
Fig. 6 Hydrolysis kinetic curves of different concentrations of phenyltrimethoxysilane (PTMS)<sup>[55]</sup>

## 3 SCA改性对MNMs结构和性能的影响

SCA对MNMs的表面改性不仅显著改善了其

分散性与吸附性能, 还对其晶体结构、比表面积及磁特性等关键物化性质产生了一定影响。由于 SCA 的改性仅发生在 MNMs 表面, 因此通常不会破坏 MNMs 的晶体结构。例如 Zhou 等<sup>[31]</sup> 通过 XRD 表征发现 KH792 改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  仍保留了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征衍射峰 ( $2\theta=30.1^\circ$ 、 $35.6^\circ$ 、 $43.1^\circ$ 、 $53.4^\circ$ 、 $57.4^\circ$  和  $62.5^\circ$ ), 表明硅烷层的引入未引起晶格畸变 (图 7(a))。然而, 改性后材料表面羟基的减少可能影响其界面活性, 需通过 BET 测试进一步验证。例如 Zhang 等<sup>[24]</sup> 采用 TEOS 对  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  涂覆  $\text{SiO}_2$  层后其比表面积由  $95.83 \text{ m}^2/\text{g}$  增加至  $225.34 \text{ m}^2/\text{g}$ , 随后又以 CTAB 表面活性剂为致孔剂结合 TEOS 在  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  表面构建多孔  $\text{SiO}_2$  层, 使其比表面积显著增至  $378.46 \text{ m}^2/\text{g}$ , 以提高材料表面活性位点密度。此外, SCA 改性还能有效提高 MNMs 的分散性、稳定性。如 Cui 等<sup>[17]</sup> 采用共沉淀法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 并在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体生长阶段加入 TEOS 和 KH792 改性。他们通过 TEM 和 XRD 表征发现, 在没有 SCA 的情况下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  呈爆炸性成核并快速生长, 并且由于纳米颗粒的表面效应,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  自发地团聚降低了表面能; 同时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁偶极

矩之间的相互吸引也导致了其连续的团聚。而当加入 SCA 时, 纳米粒子与 SCA 之间容易发生化学吸附, 同时, 通过 SCA 疏水链的摆动, 空间位阻效应作用于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面, 抑制了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的团聚, 从而抑制了颗粒的生长, 使其平均粒径由  $20\sim 40 \text{ nm}$  减小至  $10 \text{ nm}$ 。

此外, 磁学性能的变化也是 SCA 改性的另一关键考量。SCA 对 MNMs 磁学性能的影响主要为硅烷层对 MNMs 内部磁矩的屏蔽作用<sup>[56]</sup>。如 MNMs 表面的硅烷层降低了 MNMs 相互间的作用, 并且 MNMs 内部的磁矩更难沿着磁场方向排列, 从而降低了 MNMs 的饱和磁化强度 (图 7(b))。此外, 硅烷层自身的非磁性属性也会降低单位 MNMs 的饱和磁化强度<sup>[17]</sup>。由于反应仅发生在 MNMs 表面, 因此 MNMs 的超顺磁性通常不会发生改变, 在 VSM 测试曲线中呈“S”型并通过原点。值得注意的是, SCA 有机链的引入可能部分覆盖 MNMs 表面活性位点, 导致吸附容量与磁分离性能的权衡, 需通过功能基团定向修饰实现性能平衡。因此 SCA 改性在提升 MNMs 稳定性和功能性的同时, 需系统调控其结构-性能关系以适配不同应用场景。

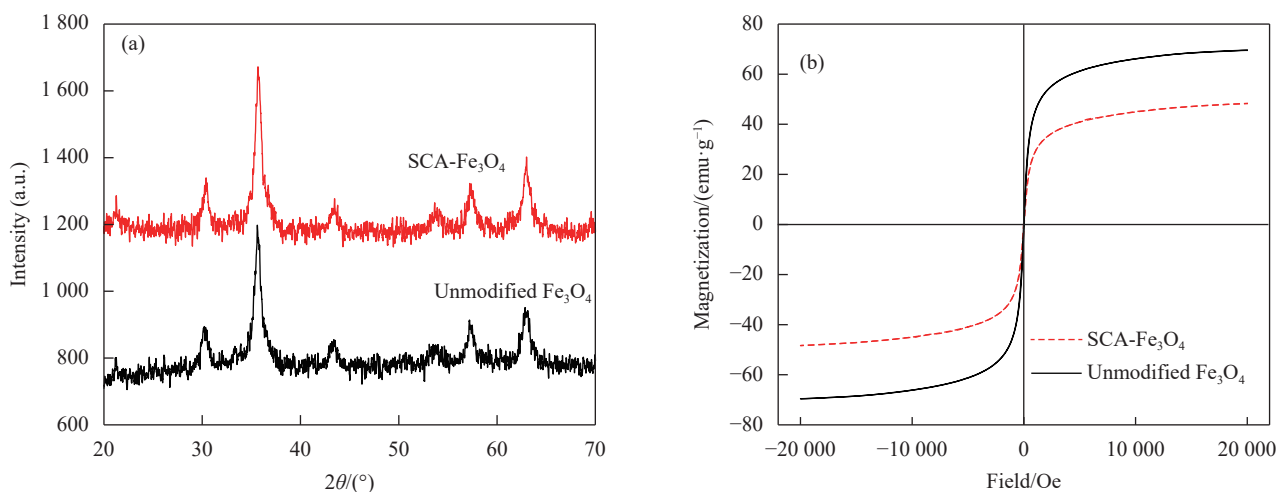


图 7 SCA 改性前后  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米材料的 XRD 图谱 (a) 及磁滞回曲线 (b)<sup>[31]</sup>

Fig. 7 XRD patterns (a) and hysteresis loops (b) of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanomaterials before and after SCA modification<sup>[31]</sup>

## 4 SCA-MNMs 在分析领域的应用

### 4.1 无机污染物分析

重金属离子是环境中的主要无机污染物, 目前的研究主要根据重金属离子类别选择相应功能基团改性 MNMs 制备磁性吸附剂, 以快速、高效地实现重金属离子的有效富集。如张立志等<sup>[57]</sup> 受  $-\text{OH}$  与  $\text{Cd}^{2+}$  离子的配位反应启发, 通过 TEOS 对

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  的简单改性制备了富含  $-\text{OH}$  的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  具备良好的磁分离能力、重复使用能力, 吸附热力学分析结果显示  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附是一个自发、吸热和熵增的过程<sup>[57]</sup>。此外, 含氮的功能基团可通过配位络合和静电吸引作用吸附阳离子重金属离子, 其中氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 是目前最常见的功能化基团之一, 如 Wang 等<sup>[23]</sup> 在

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>的基础上进一步采用3-氨基丙基三甲氧基硅烷((3-aminopropyl)trimethoxysilane, APTMS)改性使其不仅能通过氨基有效吸附水中的Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>,且不会受腐殖酸或其他金属离子(Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)影响(图8)。此外,Zhang等<sup>[24]</sup>在氨基化 MNMs的基础上进一步引入—SH制备了双官能团磁性吸附剂,他们采用TEOS在CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面制备SiO<sub>2</sub>层,随后通过CTAB和TEOS混合在CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>表面构建多孔SiO<sub>2</sub>层(mSiO<sub>2</sub>),极大地提高了材料的比表面积及表面反应位点,随后基于3-氨基丙基三乙氧基硅烷((3-aminopropyl)triethoxysilane, APTES)和3-巯丙基三甲氧基硅烷((3-mercaptopropyl)triethoxysilane, MPTS)的硅烷化反应制备了多孔核壳磁性材料CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>-SH/NH<sub>2</sub>(图8)。Langmuir等温线拟合结果显示该磁性材料对Hg<sup>2+</sup>的Q<sub>m</sub>达504.34 mg/g,远高于传统吸附材料(如氧化石墨烯对Hg<sup>2+</sup>的Q<sub>m</sub>为2.90 mg/g<sup>[58]</sup>,活性炭对Hg<sup>2+</sup>的Q<sub>m</sub>为129.00 mg/g<sup>[59]</sup>)。这可能与改性磁性材料表面特

异性吸附位点相关,在弱酸性条件下,Hg<sup>2+</sup>主要以Hg(OH)<sup>+</sup>和Hg(OH)<sub>2</sub>形式存在,CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>-SH/NH<sub>2</sub>表面的一NH<sub>2</sub>以一NH<sub>2</sub>OH的形式静电吸引Hg(OH)<sup>+</sup>,而—SH则通过络合吸附Hg(OH)<sup>+</sup>。同样的,Girginova等<sup>[60]</sup>基于TEOS和APTES的硅烷化反应在MNMs表面改性氨基,随后在碱性条件下利用氨基与CS<sub>2</sub>的反应得到了二硫代氨基甲酸酯基团,该材料表面硫位点对Hg<sup>2+</sup>的吸附可在50 μg/L的加标水平下实现74%的回收率。

#### 4.2 有机污染物分析

有机污染物(染料、农药和酚类等)威胁着人类的生命健康<sup>[61]</sup>。传统物理/化学降解法(如高温处理、Fenton氧化)存在能耗高、副产物复杂等问题<sup>[62]</sup>;相较之下,SCA-MNMs具有可重复使用、分离速度快等优点,且对有机污染物具有稳定、有效的去除效果,已逐渐用作有机污染物的吸附降解材料。

根据SCA-MNMs对污染物的吸附机制设计MNMs。目前常见的吸附机制主要有3种。第一

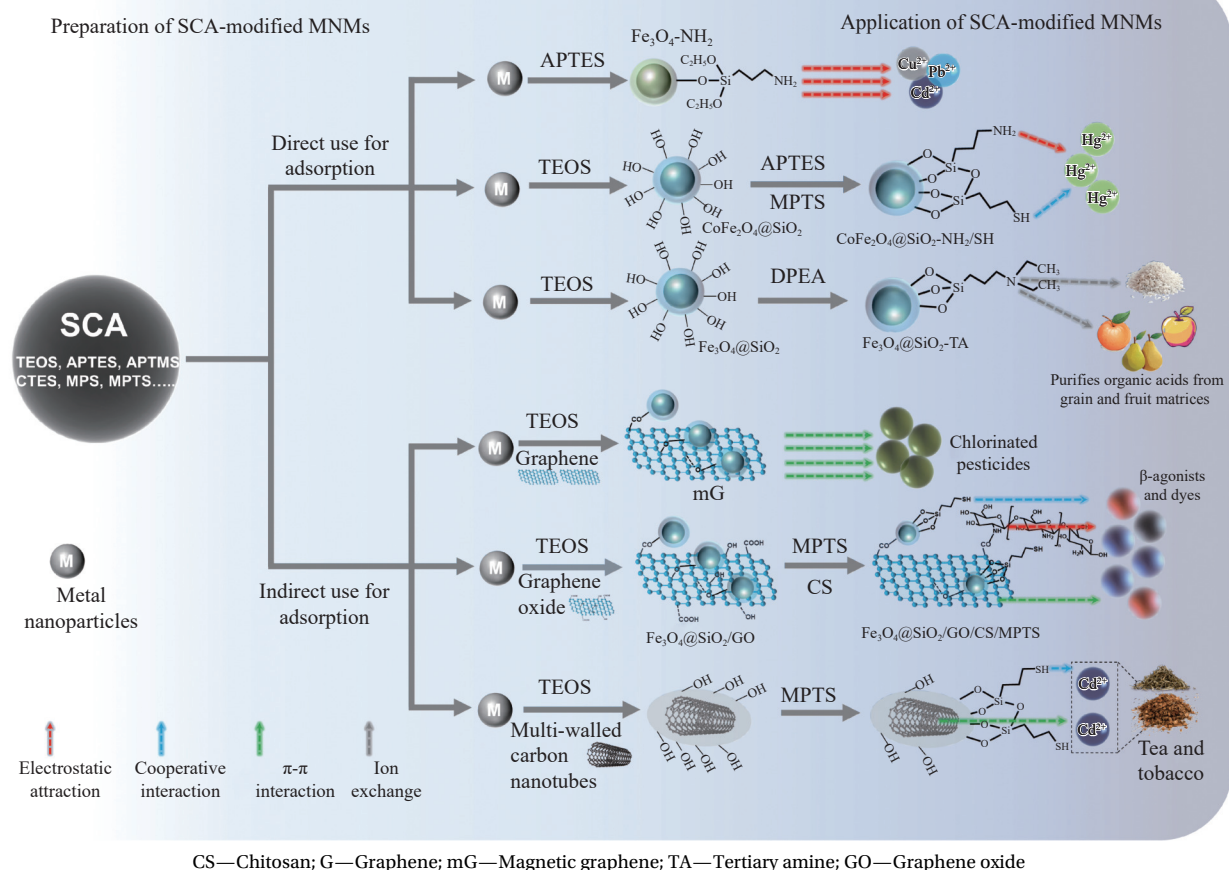


图8 SCA-MNMs用于不同分析物的测定

Fig. 8 SCA-MNMs used for the determination of different analytes

种是  $\pi$ - $\pi$  相互作用主导的吸附。如 Nodeh 等<sup>[63]</sup> 和 Tang 等<sup>[64]</sup> 均以 TEOS 改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 随后分别通过物理和化学改性结合石墨烯 (G), 基于 G 的离域  $\pi$  电子与有机污染物芳香环的强  $\pi$ - $\pi$  堆叠作用, 对水体中 4 种氯代农药 (气相色谱微电子捕获检测器的检出限 (Limit of detection, LOD) 低至 1.4 pg/mL) 及喹诺酮类抗生素 (基质辅助激光解电离飞行时间质谱的 LOD 为 0.01 mg/L) 均具备良好的富集性能 (图 8)。第二种是多功能协同吸附。如 Jiang 等<sup>[6]</sup> 通过多步策略构建磁性吸附剂, 首先通过 TEOS 和 APTES 的硅烷化改性制备氨基化  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 随后基于 1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基) 碳二亚胺盐酸盐和 N-羧基琥珀酰亚胺的酰胺化反应将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面氨基与 GO 的含氧基团结合, 并且在戊二醛交联剂的作用下结合了壳聚糖 (Chitosan, CS), 最后, 通过 MPTS 与复合材料表面 —OH 的结合接枝了 —SH, 实验得到了含多功能基团的磁性吸附剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CS}/\text{MPTS}$  (图 8)。其对水体中的克罗伦特、亚甲基蓝和结晶紫的饱和吸附容量分别达到了 263.85、558.66、613.50 mg/g, 远高于以锆离子为节点、苯二甲酸为连接体构建的金属有机框架材料对亚甲基蓝和结晶紫的  $Q_m$  (310.20 mg/g 和 164.70 mg/g)<sup>[65]</sup>。  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{GO}/\text{CS}/\text{MPTS}$  的吸附机制主要通过羧基、羟基和巯基等官能团对带正电荷的目标物产生的静电相互作用, 同时材料表面剩余  $\pi$  电子可与质子化的目标物产生阳离子- $\pi$  作用。第三种是极性兼容性设计。如 Rashidi 等<sup>[66]</sup> 利用晶体生长法在石墨烯表面合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  制备磁性石墨烯 (Magnetic graphene, mG), 随后利用 TEOS 作为桥连剂, 连接 mG 和甲基三甲氧基硅烷 (Methyltrimethoxysilane, MTMOS) 以引入疏水甲基 (— $\text{CH}_3$ ), 用于同步吸附水体中的极性与非极性农药 (磷胺、乐果、二嗪农和毒死蜱), 气相色谱微电子捕获检测器检测的 LOD 达 1.4~23.7 pg/mL。

#### 4.3 复杂基质中痕量残留物分析

复杂样品基质 (食品、生物体液等) 中痕量残留物的精准分析面临着挑战。基质的复杂性主要体现在两方面: 一是共存干扰物种类繁多 (如蛋白质、脂类、色素及无机盐), 导致目标物信号被掩盖或产生假阳性; 二是目标物浓度极低 (ng/L 至  $\mu\text{g}/\text{L}$  级), 传统前处理方法 (如固相萃取<sup>[67]</sup>、分散固相萃取<sup>[68]</sup>) 常因吸附容量不足或选择性差而

难以实现高效富集。以食品中农药残留检测为例, 样品基质中的叶绿素、单宁等成分不仅与目标物竞争吸附位点, 还会在色谱-质谱分析中引发离子抑制效应, 显著降低检测灵敏度<sup>[69]</sup>。

SCA-MNMs 通过功能基团定向设计与表面性质精准调控, 为解决上述问题提供了创新策略。Nodeh 等<sup>[26]</sup> 以 3-氰丙基三乙氧基硅烷 ((3-cyanopropyl)triethoxysilane, CTES) 改性磁性石墨烯 (Magnetic graphene, mG) 制备的氰基化 mG 可有效富集牛奶中的磷酰胺、乐果、二嗪农和毒死蜱 4 种极性和非极性有机磷农药, 气相色谱电子捕获检测器测定 4 种农药的 LOD 在 0.01~0.06 ng/mL。Chen 等<sup>[70]</sup> 基于 TEOS 和 APTES 为 GO 共价结合了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与离子液体 (Ionic liquid, ILs), 制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{G}@/\text{ILs}$  能通过协同  $\pi$ - $\pi$  相互作用和氢键作用富集蔬菜中的 20 种防腐剂。此外, Ebrahimi 等<sup>[71]</sup> 使用甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 ( $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPS) 改性在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面修饰甲基丙烯酸基团, 使其既能用于富集人体毛发及河流水中的文拉法辛药物, 使用气相色谱-火焰离子化检测器建立方法的 LOD 可达 0.8 ng/mL。

此外, 通过 SCA-MNMs 对复杂样品基质的净化策略, 可以实现痕量残留物的高通量分析。本课题组通过 SCA 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面构建富含伯仲胺基团的磁性吸附剂, 其对食品中的有机酸等内源性物质具备良好的吸附性能, 其对没食子酸的  $Q_m$  相较于传统吸附材料石墨化碳黑提高了 69.09%<sup>[25]</sup>。此外, Qi 等<sup>[30]</sup> 和 Liu 等<sup>[72]</sup> 均采用 N,N-二乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (3-(diethylamino)-propyltrimethoxysilane, DPEA) 改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 改性材料表面的叔胺可通过氢键及离子交换作用净化水果 (苹果、猕猴桃、橙子和梨) 和大米基质中的有机酸, 并联合 LC-MS/MS 测定了 50 种和 56 种农药残留, 实验结果较满意 (图 8)。SCA-MNMs 在复杂样品基质分析中具有重要应用价值, 能够提高检测灵敏度和准确性, 同时具有快速、高效、方便等优点。

#### 4.4 其他应用

SCA 对 MNMs 的表面改性不仅拓展了其在污染物吸附领域的应用, 近年来更在催化和生物医学领域展现出独特潜力。在催化领域, SCA 通过引入特定功能基团 (如氨基、巯基或疏水链段) 可

调控 MNMs 的表面活性位点分布及电子结构, 从而提升其催化性能。例如, Zhu 等<sup>[33]</sup> 利用 APTES 改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  纳米颗粒固载漆酶, 构建了光热协同催化体系。改性后的复合材料通过硅烷层的氨基定向锚定酶分子, 显著提高了酶的稳定性。在光照 30~60 min 时, 其对纺织染料(孔雀石绿)的去除率高达 99.60%, 并且循环使用 10 次后其活性仍然高于 64.40%。

在生物医学领域, SCA 改性赋予 MNMs 优异的生物相容性和功能可设计性。如 Jin 等<sup>[73]</sup> 通过 3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷(3-glycidioxypropyltrimethoxysilane, GPS) 和聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI) 逐层修饰介孔  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , 最后通过交联卡拉胶(Carrageenan, Carr) 制备了亲水性磁性载体(Carr@PEI@mSiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)。该材料通过氨基与糖肽的亲水相互作用, 实现了从标准样品(20 种糖肽)和唾液(40 种糖肽)中高效富集糖肽, 为蛋白质翻译后修饰的组学分析提供了新策略。

## 5 挑战与展望

(1) 硅烷偶联剂(Silane coupling agent, SCA) 改性的局限性

尽管 SCA 改性策略显著提升了磁性纳米材料(MNMs)的功能性与应用潜力, 其仍存在以下关键局限性: (1) 活性位点覆盖与吸附容量降低: SCA 的有机链段可能部分遮蔽 MNMs 表面活性位点, 导致吸附性能降低; (2) 化学键稳定性不足: Si—O—M 键在极端 pH 条件下易水解, 限制材料在强酸/碱性环境中的长期使用; (3) 溶剂毒性及环境负担: 传统缩合法依赖甲苯等有毒溶剂, 副产物甲醇可能引发环境问题; (4) 功能协同性限制: 单一 SCA 难以应对多污染物共存场景, 而混合改性易引发空间位阻效应。

(2) 未来优化方向

针对上述挑战, 未来研究可以聚焦如下方向优化。首先, 致力于开发绿色改性工艺, 如甲氧基硅烷反应后会生成甲醇, SCA 在干燥环境中的改性方法也会涉及甲苯/丙酮等有毒溶剂。其次, 研究提高 SCA-MNMs 稳定性的新型制备工艺。最后, 通过多功能复合设计构建新型功能化 MNMs, 如将 SCA 用于新型功能材料(分子印迹聚合物)的表面改性以提高其在分析领域的应用性能。

## 参考文献:

- [1] YAASHIKAA P R, KUMAR P S. Fabrication and characterization of magnetic nanomaterials for the removal of toxic pollutants from water environment: A review[J]. *Chemosphere*, 2022, 303(2): 135067.
- [2] YANG C, DUAN G, ZHANG C, et al. Preparation and applications of magnetic nanocellulose composites: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2025, 354: 123317.
- [3] SHARMA A, MANGLA D, SHEHNAZ, et al. Recent advances in magnetic composites as adsorbents for wastewater remediation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 306: 114483.
- [4] AHANGARAN F, NAVARCHIAN A H. Recent advances in chemical surface modification of metal oxide nanoparticles with silane coupling agents: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 286: 102298.
- [5] MALLAKPOUR S, MADANI M. A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 86: 194-207.
- [6] JIANG X, PAN W, XIONG Z, et al. Facile synthesis of layer-by-layer decorated graphene oxide based magnetic nanocomposites for  $\beta$ -agonists/dyes adsorption removal and bacterial inactivation in wastewater[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 870: 159414.
- [7] YADAV S, ASTHANA A, SINGH A K, et al. Adsorption of cationic dyes, drugs and metal from aqueous solutions using a polymer composite of magnetic/ $\beta$ -cyclodextrin/activated charcoal/Na alginate: Isotherm, kinetics and regeneration studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 124840.
- [8] BEN ATTIG J, LATROUS L, ZOUGAGH M, et al. Ionic liquid and magnetic multiwalled carbon nanotubes for extraction of N-methylcarbamate pesticides from water samples prior their determination by capillary electrophoresis[J]. *Talanta*, 2021, 226: 122106.
- [9] ZARGAR B, PARHAM H, HATAMIE A. Fast removal and recovery of amaranth by modified iron oxide magnetic nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(4): 554-557.
- [10] 周书威, 傅红, 杨方. 磁性碳材料的制备及其在食品农药残留检测中的应用[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(2): 241-250.  
ZHOU Shuwei, FU Hong, YANG Fang. Preparation of magnetic carbon materials and their application in the detection of pesticide residues in food[J]. *Journal of Analysis and Testing*, 2023, 42(2): 241-250(in Chinese).
- [11] MAHDAVI V, TAGHADOSI F, DASHTESTANI F, et al. Aminoguanidine modified magnetic graphene oxide as a robust nano-adsorbent for efficient removal and extraction of chlorpyrifos residue from water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9: 106117.

- [12] WANG J, DUAN H, FAN L, et al. Magnetic tetraethylenepentamine modified multi-walled carbon nanotubes as matrix clean-up materials for organophosphorus pesticide residues analysis in cucumber[J]. *Food Control*, 2021, 124: 107904.
- [13] SHIRKHANLOO H, KHALEGHI ABBASABADI M, HOSSEINI F M, et al. Nanographene oxide modified phenyl methanethiol nano-magnetic composite for rapid separation of aluminum in wastewaters, foods, and vegetable samples by microwave dispersive magnetic micro solid-phase extraction[J]. *Food Chemistry*, 2021, 347: 129042.
- [14] WANG J, DUAN H, FAN L, et al. A magnetic fluorinated multi-walled carbon nanotubes-based QuEChERS method for organophosphorus pesticide residues analysis in *Lycium-ruthenicum Murr*[J]. *Food Chemistry*, 2021, 338: 127805.
- [15] LI N, JIANG H L, WANG X, et al. Recent advances in graphene-based magnetic composites for magnetic solid-phase extraction[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 102: 60-74.
- [16] 焦玉荣, 张建宏, 弓莹, 等. 核壳  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-SiO}_3$  磁性微纳材料的合成及其吸附性能研究与表征[J]. *功能材料*, 2019, 50(12): 12137-12141, 12147.
- JIAO Yurong, ZHANG Jianhong, GONG Ying, et al. Preparation and adsorption characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni-SiO}_3$  micro/nano composite[J]. *Journal of Functional Materials*, 2019, 50(12): 12137-12141, 12147(in Chinese).
- [17] CUI H, ZHANG J, LU J, et al. Research on modification of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles with two silane coupling agents[J]. *Magnetochemistry*, 2022, 9(1): 1-13.
- [18] CHEN L, WANG T, JIA T. Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2011, 30(7): 1095-1107.
- [19] 薛晓康, 傅红, 陈雨娟, 等. 四氧化三铁负载石墨化碳黑磁性纳米材料的制备及其在茶叶中多种农药残留检测中的应用[J]. *应用化学*, 2021, 38(8): 995-1006.
- XUE Xiaokang, FU Hong, CHEN Lijuan, et al. Preparation of ferric oxide supported graphitized carbon black magnetic nanomaterials and their application in the detection of multiple pesticide residues in tea[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(8): 995-1006(in Chinese).
- [20] QI L, JIANG X, WU N, et al. Synthesis of a novel polydopamine and  $\text{C}_{18}$  dual-functionalized magnetic core-shell mesoporous nanocomposite for enrichment and analysis of widely abused illegal drugs in urine samples on site and in the laboratory[J]. *Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis*, 2022, 212: 114656.
- [21] LI F, HANG Y, HUANG K, et al. Functional magnetic graphene composites for biosensing[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(2): 390.
- [22] LIU Z, LEI M, ZENG W, et al. Synthesis of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -( $-\text{NH}_2/-\text{COOH}$ ) nanoparticles and their application for the removal of heavy metals from wastewater[J]. *Ceramics International*, 2023, 49: 20470-20479.
- [23] WANG J, ZHENG S, YUN S, et al. Amino-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2010, 349(1): 293-299.
- [24] ZHANG Z, XIA K, PAN Z, et al. Removal of mercury by magnetic nanomaterial with bifunctional groups and core-shell structure: Synthesis, characterization and optimization of adsorption parameters[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 500: 143970.
- [25] 周书威, 傅红, 杨方. 伯仲胺基团修饰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性材料的制备和性能表征[J]. *复合材料学报*, 2023, 41(4): 1977-1986.
- ZHOU Shuwei, FU Hong, YANG Fang. Preparation and characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic materials with primary amine groups[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 41(4): 1977-1986(in Chinese).
- [26] NODEH H R, IBRAHIM W, SANAGI M M, et al. Magnetic graphene-based cyanopropyltriethoxysilane as adsorbent for simultaneous determination of polar and nonpolar organo-phosphorus pesticides in cow's milk samples[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(30): 24853-24864.
- [27] 丁青青, 张文敏, 张兰. 磁性纳米材料在样品前处理中的应用进展与展望[J]. *色谱*, 2020, 38(1): 14-21.
- DING Qingqing, ZHANG Wenmin, ZHANG Lan. Application progress and prospect of magnetic nanomaterials in sample preparation[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(1): 14-21(in Chinese).
- [28] KHABIBULLIN A, BHANGAONKAR K, MAHONEY C, et al. Grafting PMMA brushes from  $\alpha$ -alumina nanoparticles via SIATRP[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8): 5458-5465.
- [29] 闵洁, 何丽华, 郑荣, 等. 核/壳结构磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  纳米粒子的制备及表征[J]. *现代化工*, 2021, 41(2): 146-150.
- MIN Jie, HE Lihua, ZHENG Rong, et al. Preparation and characterization of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanoparticles with core/shell structure[J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(2): 146-150(in Chinese).
- [30] QI P, WANG Z, YANG G, et al. Removal of acidic interferences in multi-pesticides residue analysis of fruits using modified magnetic nanoparticles prior to determination via ultra-HPLC-MS/MS[J]. *Microchimica Acta*, 2015, 182(15): 2521-2528.
- [31] ZHOU S, WU Q, WANG Q, et al. Assembly of primary secondary amine over magnetic graphitized carbon black material for selective cleansing of sample matrices[J]. *Microchemical Journal*, 2024, 205: 111365.
- [32] TANG J, MU B, ZONG L, et al. Facile and green fabrication of magnetically recyclable carboxyl-functionalized

- attapulgite/carbon nanocomposites derived from spent bleaching earth for wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 102-114.
- [33] ZHU Q, SONG J, LIU Z, et al. Photothermal catalytic degradation of textile dyes by laccase immobilized on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 623: 992-1001.
- [34] 李海芳, 杨红云, 张英, 等. 四氧化三铁/单壁碳纳米管磁性复合纳米粒子分散固相微萃取高效液相色谱法测定牛奶中的香精添加剂[J]. *色谱*, 2014, 32(4): 413-418.  
LI Haifang, YANG Hongyun, ZHANG Ying, et al. Determination of flavor additives in milk by high performance liquid chromatography by dispersion of ferric oxide/single-walled carbon nanotubes magnetic composite nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(4): 413-418(in Chinese).
- [35] HU Z, QIN S, HUANG Z, et al. Stepwise synthesis of graphene oxide-wrapped magnetic composite and its application for the removal of Pb(II)[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017, 42(10): 4239-4247.
- [36] MATINLINNA J P, LUNG C Y K, TSOI J K H. Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review[J]. *Dental Materials*, 2018, 34(1): 13-28.
- [37] OOIJ W J V, ZHU D, STACY M, et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes: An overview[J]. *Tsinghua Science & Technology*, 2005, 10(6): 639-664.
- [38] DESCHLER U, KLEINSCHMIT P, PANSTER P. 3-chloropropyltrialkoxysilanes—Key intermediates for the commercial production of organofunctionalized silanes and polysiloxanes[J]. *Angewandte Chemie (English Edition)*, 1986, 25(3): 236-252.
- [39] ZHAO M, REN Z, YANG M, et al. Effects of modified nanosilica on the microstructure of PVDF and its microporous membranes[J]. *Journal of Polymer Research*, 2019, 26(28): 1-12.
- [40] SAEN P, ATAI M, NODEHI A, et al. Physical characterization of unfilled and nanofilled dental resins: Static versus dynamic mechanical properties[J]. *Dental Materials*, 2016, 32(8): e185-e197.
- [41] POSTHUMUS W, MAGUSIN P C M M, BROKKEN-ZIJP J C M, et al. Surface modification of oxidic nanoparticles using 3-meth-acryloxypropyltrimethoxysilane[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2004, 269(1): 109-116.
- [42] PARPAITE T, OTAZAGHINE B, TAGUET A, et al. Incorporation of modified stber silica nanoparticles in polystyrene/polyamide-6 blends: Coalescence inhibition and modification of the thermal degradation via controlled dispersion at the interface[J]. *Polymer*, 2014, 55(11): 2704-2715.
- [43] SALON M, BAYLE P A, ABDELMOULEH M, et al. Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2008, 312(2/3): 83-91.
- [44] ISSA A A, LUJYT A S. Kinetics of alkoxy silanes and organoalkoxy silanes polymerization: A review[J]. *Polymers*, 2019, 11(3): 537.
- [45] SALON M C B, GERBAUD G, ABDELMO-ULEH M, et al. Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR[J]. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2010, 45(6): 473-483.
- [46] CHAMBERS R C, JONES W E, HARUVY Y, et al. Influence of steric effects on the kinetics of ethyltrimethoxysilane hydrolysis in a fast sol-gel system[J]. *Chemistry of Materials*, 1993, 5: 1481-1486.
- [47] JIANG H, ZHENG Z, LI Z, et al. Effects of temperature and solvent on the hydrolysis of alkoxy silane under alkaline conditions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(25): 8617-8622.
- [48] BRINKER C J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure[J]. *Journal of Non Crystalline Solids*, 1988, 100: 31-50.
- [49] MILESHKEVICH V P, VORANKOV M G, YUZHLEVSKI Y A. The siloxane bond and its influence on the structure and physical properties of organosilicon compounds [J]. *Russian Chemical Reviews*, 1975, 44(4): 355-372.
- [50] XIE Y, HILL C, XIAO Z, et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41(7): 806-819.
- [51] HENDRICKS W M, BELL A T, RADKE C J. Effects of solvent structure on the distribution of silicate anions in mixed aqueous/organic solutions of alkaline tetramethylammonium silicate[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95(23): 9519-9524.
- [52] JIANG H, ZHEN Z, WANG X. Kinetic study of methyltriethoxysilane (MTES) hydrolysis by FTIR spectroscopy under different temperatures and solvents[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2008, 46(1): 1-7.
- [53] MORRISON R T, BOYD R N, NOYCE D S. Organic chemistry [M]. Boston: Allyn and Bacon, 1960, 10(1/2): 1-125.
- [54] SCHMIDT H, SCHOLZE H, KAISER A. Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxy silanes [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1984, 63(1/2): 1-11.
- [55] LEE A S, CHOI S S, BAEK K Y, et al. Hydrolysis kinetics of a sol-gel equilibrium yielding ladder-like polysilsesquioxanes[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2016, 73: 7-15.
- [56] WANJERI V W O, SHEPPARD C J, PRINSLOO A R E, et al. Isotherm and kinetic investigations on the adsorption of organophosphorus pesticides on graphene oxide based silica coated magnetic nanoparticles functionalized with 2-phenylethylamine[J]. *Journal of Environmental Chemical*

- Engineering*, 2018, 6: 1333-1346.
- [57] 张立志, 易平, 方丹丹, 等. 超顺磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  功能化材料对镉的吸附机制 [J]. 环境科学, 2021, 42(6): 2917-2927. ZHANG Lizhi, YI Ping, FANG Dandan, et al. Adsorption mechanism of cadmium by superparamagnetic nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  functionalized materials [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(6): 2917-2927(in Chinese).
- [58] DIAGBOYA P N, OLU-OWOLABI B I, ADEBOWALE K O. Synthesis of covalently bonded graphene oxide-iron magnetic nanoparticles and the kinetics of mercury removal [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(4): 2536-2542.
- [59] HABILA M A, ALOTHMAN Z A, GHFAR A A, et al. Phosphonium-based ionic liquid modified activated carbon from mixed recyclable waste for mercury(II) uptake [J]. *Molecules*, 2019, 24(3): 570.
- [60] GIRGINOVA P I, DANIEL-DA-SILVA A L, LOPES C B, et al. Silica coated magnetite particles for magnetic removal of  $\text{Hg}^{2+}$  from water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 345(2): 234-240.
- [61] INTISAR A, RAMZAN A, SAWAIRA T, et al. Occurrence, toxic effects, and mitigation of pesticides as emerging environmental pollutants using robust nanomaterials: A review [J]. *Chemosphere*, 2022, 293: 133538.
- [62] FA A, IHM B, WH B, et al. Enhanced photocatalytic degradation, micro-structural evolution and optical performance of  $\text{SZ}/\text{TiO}_2$  nano-composite materials [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 14972-14977.
- [63] NODEH H R, IBRAHIM W A W, KAMBOH M A, et al. Dispersive graphene-based silica coated magnetic nanoparticles as a new adsorbent for preconcentration of chlorinated pesticides from environmental water [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(93): 76424-76434.
- [64] TANG H Z, WANG Y H, LI S, et al. Graphene oxide composites for magnetic solid-phase extraction of twelve quinolones in water samples followed by MALDI-TOF MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411(26): 7039-7049.
- [65] YANG H, WANG B, CHENG J, et al. Determination and removal of clenbuterol with a stable fluorescent zirconium(IV)-based metal organic framework [J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(7): 1-8.
- [66] RASHIDI NODEH H, WAN IBRAHIM W A, KAMBOH M A, et al. New magnetic graphene-based inorganic-organic sol-gel hybrid nanocomposite for simultaneous analysis of polar and non-polar organophosphorus pesticides from water samples using solid-phase extraction [J]. *Chemosphere*, 2017, 166: 21-30.
- [67] ALVAREZ-RUIZ R, CHOI Y, SCHILLING COSTELLO M C, et al. Analysis of multi-class unregulated organic compounds in soil and biosolids using LC-MS/MS [J]. *Environmental Pollution*, 2025, 368: 125727.
- [68] IMANZADEH SARABI B, AFSHAR MOGADDAM M R, FA-RAJZADEH M A, et al. Dispersive solid phase extraction of acetamiprid and imidacloprid from vegetables using quasi-metal organic frameworks before analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2025, 210: 112915.
- [69] 周书威, 傅红, 薛晓康, 等. 基于晶体生长法的磁性石墨化碳黑的制备及在茶叶农药残留检测中的应用 [J]. 分析化学, 2022, 50(3): 472-481. ZHOU Shuwei, FU Hong, XUE Xiaokang, et al. Preparation of magnetic graphitized carbon black based on crystal growth method and its application in detection of tea residue [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(3): 472-481(in Chinese).
- [70] CHEN Y, CAO S, ZHANG L, et al. Preparation of size-controlled magnetite nanoparticles with a graphene and polymeric ionic liquid coating for the quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction of preservatives from vegetables [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1448: 9-19.
- [71] EBRAHIMI M, EBRAHIMITALAB A, ES'HAGHI Z, et al. Magnetized silane-coupling agent KH570 based solid-phase extraction followed by gas chromatography-flame ionization detection to determine venlafaxine in human hair and aqueous environmental samples [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, 68(2): 412-420.
- [72] LIU Z, QI P, WANG X, et al. Multi-pesticides residue analysis of grains using modified magnetic nanoparticle adsorbent for facile and efficient cleanup [J]. *Food Chemistry*, 2017, 230: 423-431.
- [73] JIN X, ZHU C, WU J, et al. Hydrophilic carrageenan functionalized magnetic carbon-based framework linked by silane coupling agent for the enrichment of N-glycopeptides from human saliva [J]. *Journal of Separation Science*, 2021, 44(10): 2143-2152.